

СПЕКТР ЯМР ИКОСАЭДРИЧЕСКОЙ ФОГОВОЙ ФАЗЫ

B.M. Филев

Рассмотрены спектры ЯМР для различных моделей голубой фоговой фазы ВРІІІ. Показано, что спектр ЯМР для поликристаллического образца фазы с икосаэдрической симметрией качественно отличается от спектров ЯМР для поликристаллических образцов фаз кубической симметрии ВРІ и ВРІІ и от спектра ЯМР системы хаотически распределенных "цилиндров двойной закрутки" – альтернативной модели ВРІІІ.

В течение нескольких лет была выяснена природа голубых фаз ВРІ и ВРІІ холестерических жидких кристаллов (ХЖК). Структура фаз ВРІ и ВРІІ (ОЦК O^8 и простая кубическая O^2 , соответственно), предложенная в рамках теории фазовых переходов Ландау с тензорным параметром порядка $Q_{\alpha\beta}(r)$ ¹ и дискинационной модели^{2, 3} с локально одноосным $Q_{\alpha\beta}(r)$ хорошо согласуется с известными экспериментальными результатами⁴. В последнее время появились работы^{5–8}, в которых предложены различные варианты структур для голубой фоговой фазы ВРІІІ. В рамках теории Ландау в^{5–7} рассмотрена возможность возникновения фазы с икосаэдрической симметрией параметра порядка – икосаэдрического квазикристалла. В результате определения относительных вкладов первых 14-ти гармоник икосаэдрической структуры (ИС) в⁷ показано, что заметное уширение ступеньки в спектре прохождения света $R(\lambda)$ ⁹ и, соответственно, пика в спектре рассеяния света $I(\lambda)$ ¹⁰ для ВРІІІ по сравнению с $R(\lambda)$ и $I(\lambda)$ для ВРІ и ВРІІ не связано с близостью величин волновых векторов у гармоник ИС. Это уширение вызвано меньшим размером L "квазикристаллитов" ИС по сравнению с кристаллитами кубических ВРІ и ВРІІ. Меньший размер L , в свою очередь, обусловлен меньшей анизотропией ИС по сравнению с кубической структурой и влиянием дополнительных гольдстоуновских мод – "фазонов"⁷. При этом значение $L \approx 1 \text{ мкм}$ ¹⁰ еще достаточно велико: хотя на размере L укладывается около 8 межплоскостных расстояний $p/2 \approx 1,3 \cdot 10^3 \text{ \AA}$ ¹¹, толщина доменной стенки между кристаллитами $\xi \sim \xi_- \lesssim 100 \text{ \AA}$ (ξ_- – корреляционная длина параметра порядка нижней точки фазового перехода) и $L/\xi \gtrsim 100$.

С целью идентификации структуры ВРІІІ в данной работе вычислены спектры ЯМР для поликристаллического образца фазы с икосаэдрической симметрией параметра порядка и для набора хаотически распределенных "цилиндров двойной закрутки" (ЦДЗ) – альтернативной модели ВРІІІ⁸. Обнаружено, что спектр ЯМР для "поликвазикристалла" качественно отличается от спектров ЯМР для ЦДЗ-модели и для поликристаллических образцов ВРІ, ВРІІ и двуосного холестерика.

При вычислении спектров ЯМР дейтерированных молекул ХЖК исходим из эффективного гамильтониана \mathcal{H} , определяющего сдвиг резонансной линии¹¹:

$$\mathcal{H} = (1/2) \sum_n \{ dx \rho_n(x) (x_\alpha x_\beta - x_\gamma^2 \delta_{\alpha\beta}/3) \} (\partial^2 V_n(x) / \partial x_\alpha \partial x_\beta)_n . \quad (1)$$

¹⁾ p – шаг холестерической спирали.

где $\rho_n(x)$ – плотность заряда дейтерированного ядра n , а $V_n(x)$ – электростатический потенциал в окрестности центра $x = x_n$ дейтерированного ядра. С учетом соотношения $(\partial^2 V_n(x) / \partial x_\alpha \partial x_\beta)_n \propto Q_{\alpha\beta}(x_n)$ полный эффективный гамильтониан \mathcal{H} при наличии внешнего магнитного поля H принимает следующий вид:

$$\mathcal{H} = \sum_n \left\{ -h\gamma I_m H + bI_m^2 Q_{\alpha\beta}(x_n) m_\alpha m_\beta \right\}, \quad (2)$$

где $h\gamma I$ – магнитный момент, связанный со спиновым оператором I дейтерированного ядра n и $H = Hm$. Учитывая, что оператор I_m^2 может принимать значения 0 и 1, получим выражение для распределения $N(\omega)$ квадрупольных расщеплений резонансной линии спектра:

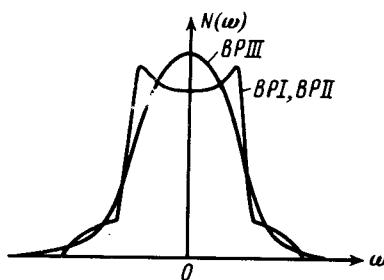
$$N(\omega) = (1/2V) \int d\mathbf{x}_n \int (d\Omega/4\pi) \{ \delta(\omega - \mathcal{H}_n) + \delta(\omega + \mathcal{H}_n) \}, \quad (3)$$

где $\mathcal{H}_n = bQ_{\alpha\beta}(x_n)m_\alpha m_\beta$ и усреднение в (3) произведено по положению ядра n и ориентации поля H .

Для поликристалла усреднение по положению дейтерированных ядер в квазикристаллитах, характеризующихся различными значениями фазонных и фононных фаз ψ_j ($j = 1, \dots, 6$)⁷, сводится к усреднению по ψ_j . Сигнал ЯМР от доменных стенок между квазикристаллитами мал ввиду малости их относительного объема ($\xi/L \lesssim 10^{-2}$). Учет первой гармоники ИС (волновые векторы \mathbf{q}_j^1 направлены из центра икосаэдра в его вершины) приводит к следующему выражению

$$N(\omega) = (1/16\pi^2) \int d\Omega \left\{ \int_0^\infty dt \cos\omega t \prod_{k=1}^m J_0(b_k \sin^2\theta_k H^2 t) \right\}, \quad (4)$$

где $J_0(x)$ – функция Бесселя первого рода, θ_k – угол между \mathbf{q}_k^1 и H , $m = 6$, и $b_6 = b\mu/\sqrt{12^2}$ ². Выражение (4) с $m = 3$ и $b_3 = b\sqrt{2}$ представляет собой спектр ЯМР для поликристаллита кубической фазы ВРП при учете одной, первой гармоники с волновыми векторами \mathbf{q}_j^1 , отвечающими индексу Миллера [100].



Ввиду слабой анизогруппы ИС усреднение по направлениям H в (4) при $m = 6$ можно заменить (с точностью порядка 1%) на усреднение в аргументах подынтегральных функций:

$$N(\omega) = (1/4\pi) \int_0^\infty dt \cos\omega t J_0^6(2b_6 H^2 t/3).$$

Аналогичная процедура неприменима в случае более анизотропной, кубической ($m = 3$) структуры. Учет двух оставшихся основных гармоник ИС, выделенных в⁷ (волновые векторы $\mathbf{q}_j^{2,3} = \mathbf{q}_i^1 + \mathbf{q}_j^1$; $i, j = 1, \dots, 12$) качественно не изменяет вид функции $N(\omega)$. Результат численного интегрирования в выражении (3) приведен на рисунке.

Таким образом, однопиковый спектр ЯМР для икосаэдральной фоговой фазы качественно отличается от теоретических¹ и экспериментальных¹² двухпиковых спектров ЯМР для поликристаллических образцов ВРI, ВРII и двуосного холестерила.

²⁾ μ – амплитуда первой гармоники.

В работе ⁸ исследовалась структура состояния ХЖК, полученного путем быстрого охлаждения из ВРП. С помощью электронного микроскопа были получены изображения поверхностей разлома замороженного образца. В результате в ⁸ предложено представление о ВРП, как о системе с хаотически распределенными ЦДЗ. ЦДЗ представляет собой пространственно-неоднородную конфигурацию директора $n(r)$, в которой осуществляется закрутка директора $n(r)$ по всем радиальным направлениям от оси z цилиндра (на оси цилиндра $n(r) \parallel z$). В рамках дисклинационной модели ^{2, 3}, исходящей из "низкотемпературной", одноосной асимптотики $Q_{\alpha\beta}(r) = S(n_\alpha(r)n_\beta(r) - \delta_{\alpha\beta}/3)$, кубические фазы ВР1 и ВР2 представляют собой трансляционно-инвариантную укладку непересекающихся ЦДЗ и кубическую решетку дисклинационных линий, проходящих по областям свободным от ЦДЗ. Так как система хаотически распределенных ЦДЗ была получена и при замораживании изотропной фазы (ИФ) (при этом $T - T_c \leq 1/2$ К, где T_c – температура перехода ИФ – ВРП, а область существования ВРП $\Delta T \approx 0,6$ К ⁸) можно предположить возможность перехода ВРП в низкотемпературную ($S \approx S_{max}$) локально одноосную аморфную фазу, структура которой качественно отличается от высокотемпературной ($S \leq 0,2S_{max}$ при $T = T_c$) ВРП с локально двуосным $Q_{\alpha\beta}(r)$: из спектров ЯМР для ВР1, ВР2 и двуосного холестерила параметр двуосности $\eta \approx 0,35$ ¹², в то время как $\eta_{max} = 1$.

Исходя из ЦДЗ – конфигурации директора $n(r) = \vec{\varphi} \sin q_0 \rho + z \cos q_0 \rho$ (ρ, φ, z – цилиндрические координаты и $q_0 = 4\pi/p$) и хаотического распределения ЦДЗ, можно получить спектр $N(\omega)$ для альтернативной модели ВРП:

$$N(\omega) \propto \frac{1}{\sqrt{bSH^2}} \left(\frac{1}{\sqrt{-\omega + bSH^2/3}} + \frac{1}{\sqrt{\omega + bSH^2/3}} \right), \quad |\omega| < bSH^2/3,$$

который качественно отличается от спектра ЯМР для икосаэдрической фоговой фазы.

Литература

1. Crebel H., Hornreich R.M., Shtrikman S. Phys. Rev. A., 1984, **30**, 3264.
2. Meiboom S., Sethna J.P., Anderson P.W., Brinkman W.F. Phys. Rev. Lett., 1981, **46**, 1216.
3. Meiboom S., Sammon M., Brinkman W.F. Phys. Rev. A, 1983, **27**, 438.
4. Беляков В.А., Дмитриенко В.Е. УФН, 1985, **146**, 369.
5. Hornreich R.M., Shtrikman S. Phys. Rev. Lett., 1986, **56**, 1723.
6. Rokhsar D.S., Sethna J.P. Phys. Rev. Lett., 1986, **56**, 1727.
7. Филев В.М. Письма в ЖЭТФ, 1986, **43**, 523.
8. Zasadzinski J.A.N., Meiboom S., Sammon M.J., Berreman D.W. Phys. Rev. Lett., 1986, **57**, 364.
9. Meiboom S., Sammon M. Phys. Rev. A, 1981, **24**, 468.
10. Демихов Е.И., Долганов В.К., Крылова С.П. Письма в ЖЭТФ, 1985, **42**, 15.
11. Crebel H., Hornreich R.M., Shtrikman S. Phys. Rev. A, 1983, **28**, 2544.
12. Yaniv Z., Chidichimo G., Doane J. W. Phys. Rev. A, 1983, **28**, 3012.